

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 2 1 0 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 2 1 0 5]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

REC'D 21 NOV 2003

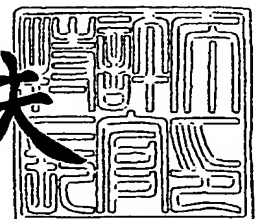
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290648303

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 05/36
B41M 05/26

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 坪井 寿憲

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 岸井 典之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 栗原 研一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090527

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 舘野 千恵子

 【電話番号】 03-5731-9081

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011084

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010570

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、

上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しており、

上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

【請求項 2】 上記光-熱変換材料の少なくともひとつが、シアニン系色素またはフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 3】 上記支持基板の面方向に、上記複数の記録層が、それぞれ断熱層を介して積層形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 4】 最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 5】 上記記録層には、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤とが含有されてなり、

上記電子供与性を有する呈色性化合物と、上記電子受容性を有する顕・減色剤との間の可逆的反応により、上記記録層が発色あるいは消色の二状態に可逆的に変化するようになされていることを特徴とする上記請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 6】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積

層順に表層に向かうに従って短波長となるようにした可逆性多色記録媒体を用いて、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を消色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

【請求項 7】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるようにした可逆性多色記録媒体を用いて、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、およびこれを用いた記録方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピュータのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進

んでいる。

【0003】

印刷物に替わる表示媒体のひとつである、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性感熱記録媒体は、各種プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカード、ICカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の可視化、可読化の用途において実用化されており、さらには、複写機およびプリンター用途においても実用化されつつある。

【0004】

上記のような可逆性感熱記録媒体およびこれを用いた記録方法に関しては、例えば下記特許文献1～4等に記載されている。これらは、いわゆる低分子分散タイプ、すなわち樹脂母材中に有機低分子物質を分散させた記録媒体であり、熱履歴により光の散乱を変化させ、記録層を白濁あるいは透明状態に変化させるものであるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分であるという欠点を有しているため、記録層の下に反射層を設けることにより、コントラストを向上させた媒体のみが実用化されている。

【0005】

一方、例えば下記特許文献5～9には、ロイコ染料タイプ、すなわち樹脂母材中に電子供与性呈色性化合物であるロイコ染料と、顕・減色剤とが分散された記録層を有する記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。これらにおいて、顕・減色剤としては、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物、または長鎖アルキルをもつフェノール化合物などが用いられている。この記録媒体および記録方法は、ロイコ染料自体の発色を利用するため、低分子分散タイプに比較してコントラスト、視認性が良好であり、近年広く実用化されつつある。

【0006】

上記各特許文献により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、熱により変色した色の二種類の色のみしか表現することができない。しかし近年では、視認性やファッション性向上のために、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることへの要求が非常に高まっている

。

これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が種々提案されている。

【0007】

下記特許文献10～12においては、多色に塗り分けられた層や粒子を、低分子分散タイプの記録層で可視化あるいは隠蔽することで、多色表示を行う記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。しかしこのような構成の記録媒体においては、記録層が下層の色を完全に隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストが得られなかった。

【0008】

下記特許文献13、14においては、ロイコ染料を用いた可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされているが、面内に色相の異なる繰り返し単位を有するものであるため、各色相が実際に記録される面積比が小さい。その結果、記録した画像は非常に暗い、または薄い画像しか得ることはできないという問題があった。

【0009】

下記特許文献15～23においては、発色温度、消色温度、冷却速度などが異なるロイコ染料を用いた記録層を分離、独立した状態で形成された構成の可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされている。

しかし、サーマルヘッドなどの記録熱源による温度コントロールが困難なうえ、良好なコントラストが得られず、色のかぶりを避けられないという問題を有している。さらには、三色以上の多色化をサーマルヘッド等による加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いのみでコントロールするのは非常に困難である。

【0010】

一方、下記特許文献24においては、ロイコ染料を用いた記録層を、分離、独立した状態で形成した構成の可逆性感熱多色記録媒体において、レーザー光による光-熱変換によって、任意の記録層のみを加熱、発色させる記録方法に関する開示がなされている。この方法によれば、光-熱変換層の波長選択性の効果によ

り、任意の記録層のみ発色させることができ、従来の可逆性多色記録媒体で問題であった、色のかぶりの問題が解決できる可能性がある。

【0 0 1 1】

しかし、上記各特許文献では、レーザー光吸収波長と光-熱変換層の積層順に関する検討はなされておらず、完全に所望の色のみを発色させることに関しては不十分であり、色かぶりの問題は未だ充分解決されていなかった。

【0 0 1 2】

【特許文献 1】

特開昭 5 4 - 1 1 9 3 7 7 号公報

【特許文献 2】

特開昭 5 5 - 1 5 4 1 9 8 号公報

【特許文献 3】

特開昭 6 3 - 3 9 3 7 7 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 3 - 4 1 1 8 6 号公報

【特許文献 5】

特開平 2 - 1 8 8 2 9 3 号公報

【特許文献 6】

特開平 2 - 1 8 8 2 9 4 号公報

【特許文献 7】

特開平 5 - 1 2 4 3 6 0 号公報

【特許文献 8】

特開平 7 - 1 0 8 7 6 1 号公報

【特許文献 9】

特開平 7 - 1 8 8 2 9 4 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 5 - 6 2 1 8 9 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 8 - 8 0 6 8 2 号公報

【特許文献 12】

特開 2000-198275 号公報

【特許文献 13】

特開平 8-58245 号公報

【特許文献 14】

特開 2000-25338 号公報

【特許文献 15】

特開平 6-305247 号公報

【特許文献 16】

特開平 6-328844 号公報

【特許文献 17】

特開平 6-79970 号公報

【特許文献 18】

特開平 8-164669 号公報

【特許文献 19】

特開平 8-300825 号公報

【特許文献 20】

特開平 9-52445 号公報

【特許文献 21】

特開平 11-138997 号公報

【特許文献 22】

特開 2001-162941 号公報

【特許文献 23】

特開 2002-59654 号公報

【特許文献 24】

特開 2001-1645 号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛んに行われているが

、実用的に満足できる記録特性を有する記録媒体、あるいは記録方式は未だ見いだされていないのが現状である。

【0014】

そこで本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、色かぶりが無く、明瞭な発消色およびコントラストを有し、かつ実用上問題のない画像安定性を持ち、任意の色調を繰り返して発色・消去可能な可逆性多色感熱記録媒体を用いた記録方法を提供する。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の可逆性多色記録媒体は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるものとする。

【0016】

本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め記録層全体を消色状態にしておき、次に、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、画像情報の記録を行うものとする。

【0017】

また、本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分

離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、次に、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、画像情報の記録を行うものとする。

【0018】

本発明によれば、波長選択した赤外線を照射することにより、任意の記録層を選択的に発熱せしめ、明瞭で可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、繰り返して情報の記録および消去を行った場合においても色かぶりや退色を回避できた。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下の例に限定されるものではない。

【0020】

図1に本発明の可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

この可逆性多色記録媒体10は、支持基板1上に、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13が、それぞれ断熱層14、15を介して積層されており、最上層に保護層16が形成された構成を有している。

【0021】

支持基板1は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えばポリエステル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。ただしオーバーヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板1は最終的に得られる可逆性多色記録媒体10に対して情報

の記録を行った際の視認性の向上を図るため、白色、あるいは金属色を有する可視光に対する反射率の高い材料によって形成することが好ましい。

【0022】

第1～第3の記録層11～13は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて形成するものとし、それぞれ異なる波長の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料が含有されているものとする。

【0023】

第1～第3の記録層11～13は、例えばロイコ染料と、顕・減色剤とを樹脂母材中に分散させた塗料を塗布することによって形成する。

第1～第3の記録層11～13は、それぞれが発色する所望の色に応じ、所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第1～第3の記録層11～13において、三原色を発色するようにすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

【0024】

ロイコ染料としては、既存の感熱紙用染料等を適用することができる。顕・減色剤としては、従来これらに用いられている長鎖アルキル基を有する有機酸（特開平5-124360号公報、特開平7-108761号公報、特開平7-188294号公報、特開2001-105733号公報、特開2001-113829号公報等に記載）等を適用することができる。

【0025】

第1～第3の記録層11～13は、上記のようにそれぞれ異なる波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を含有しているものとし、図1の可逆性多色記録媒体10においては、第1の記録層11が波長 λ_1 の赤外線を、第2の記録層12が波長 λ_2 の赤外線を、第3の記録層13が波長 λ_3 の赤外線を、それぞれ吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものとする。

【0026】

また、第1～第3の記録層11～13内に含有される光-熱変換材料としては、可視波長域にほとんど吸収がない近赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染

料、アミニウム系染料、イミニウム系染料等を適用できる。さらに、任意の光一熱変換材料のみを発熱させるために、光一熱変換材料の吸収帯が狭く、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択することが好ましい。このことから、支持基板 1 の最も近傍に形成されている第 1 の記録層 11 を除いては、記録層中に、吸収スペクトルが急峻なシアニン系色素、またはフタロシアニン系色素を含有させることにより、色かぶりを防止することができる。

【0027】

第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要な応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

【0028】

第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 は、上記ロイコ染料、顕・減色剤、光一熱変換材料、および各種添加剤を、溶媒を用いて上記樹脂中に溶解あるいは分散させて作製した塗料を、それぞれ所定の面に塗布することによって形成することができる。

第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 は、膜厚 1 ～20 μm 程度に形成することが望ましく、さらには 1.5 ～15 μm 程度が好ましい。記録層の膜厚が薄すぎると十分な発色濃度が得られず、逆に厚過ぎると記録層の熱容量が大きくなることによって発色性や消色性が劣化するためである。

【0029】

第 1 の記録層 11 と第 2 の記録層 12 との間、第 2 の記録層 12 と第 3 の記録層 13 との間には、それぞれ透光性の断熱層 14、15 を形成することが望ましい。これによって隣接する記録層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を防止する効果が得られる。

【0030】

断熱層 14、15 は、従来公知の透光性のポリマーを用いて形成することができる。例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

【0031】

また、断熱層 14、15 としては透光性の無機膜を適用することもできる。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボンまたはこれらの複合体等を適用すると熱伝導率の低減化が図られ好ましい。これらは、液層から膜形成できるゾルーゲル法によって形成することができる。

【0032】

断熱層 14、15 は、膜厚 3～100 μm 程度に形成することが望ましく、さらには 5～50 μm 程度が好ましい。断熱層の膜厚が薄すぎると十分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると、後述する記録媒体全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするためである。

【0033】

保護層 16 は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は 0.1～20 μm 、さらには 0.5～5 μm 程度とすることが望ましい。保護層 16 の膜厚が薄すぎると十分な保護効果が得られず、厚すぎると、記録媒体全体を均一加熱する際に伝熱しにくくなるという不都合が生じるためである。

【0034】

次に、図 1 に示した可逆性多色記録媒体 10 を用いて、多色記録を行う原理について説明する。

【0035】

先ず、多色記録の第1の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が消色する程度の温度、例えば120℃程度の温度で全面加熱し、第1～第3の記録層11～13を予め消色状態にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板1の色が露出している状態となっているものとする。

【0036】

次に可逆性多色記録媒体10の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第1の記録層11を発色させる場合には、波長 λ_1 の赤外線を第1の記録層11が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の発色反応を起こさせ、照射部分を発色させる。

同様に、第2の記録層12および第3の記録層13についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を発色温度に達する程度のエネルギーを照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を発色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10の任意の部分を発色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

【0037】

また、上記のようにして発色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第1～第3の記録層11～13が消色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の消色反応を起こさせることによって、消色化させることができる。

【0038】

更に、上述のようにして一部を着色化、あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体10の全体を、全ての記録層が消色する程度の温度、例えば120℃で一様に加熱することによって、記録情報や画像を消去することができ、上述した操作を繰り返すことによって再度記録を行うことが可能である。

【0039】

次に、多色記録の第2の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が発色する程度の温度、例えば200℃程度の高温で全面加熱、次いで冷却し、第1～第3の記録層11～13を全て予め発色状態にしておく。

【0040】

次に可逆性多色記録媒体10の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第1の記録層11を消色させる場合には、波長 λ_1 の赤外線を第1の記録層11が発色する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて記録層11を消色状態とする。同様に、第2の記録層12および第3の記録層13についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を、消色温度に達する程度のエネルギーで照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を消色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10の任意の部分の消色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

【0041】

また、上記のようにして消色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第1～第3の記録層11～13が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性の呈色化合物と電子供与性の顕・減色剤との間の発色反応を起こさせることによって、発色化させることができる。

【0042】

更に、上述のようにして一部を発色化あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体10の全体を、全ての記録層が着色する程度の温度、例えば200℃で一様に加熱し、次いで冷却することによって、記録情報や画像を消去することができ、上記操作を繰り返し行うことによって、再度記録が可能となる。

【0043】

本発明の可逆性多色記録媒体10に対して、上述した記録方法のうち、いずれ

の方法を適用するかは、記録層の特性、記録光源の性能に応じて適宜選択する。

例えば、記録層を高温で加熱し発色状態としておき、それ以下の温度で消色する、いわゆるポジ型の層として形成してもよく、高温で消色状態としておき、それ以下の温度で発色する、いわゆるネガ型の層として形成してもよい（例えば特開平8-197853号公報）。

【0044】

次に、本発明の可逆的多色記録媒体10を構成する記録層の積層順について説明する。

図2に、第1の記録層11～第3の記録層13にそれぞれ含有されている光－熱変換材料の一例のシアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

図に示すように、吸収スペクトルは、吸収ピークの長波長側は非常にシャープであるが、短波長側は比較的なだらかである。

【0045】

図2に示すように、照射する赤外線の波長は $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ である。本発明の可逆性多色記録媒体10は、図1に示すように、支持基板1上に、吸収ピーク波長が、それぞれ λ_1 、 λ_2 、 λ_3 である第1の記録層11～第3の記録層13が順次積層されている。すなわち、支持基板1側から、吸収ピーク波長が長い光－熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順に積層されているものとする。

【0046】

このような構成の可逆性多色記録媒体においては、波長 λ_3 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13のみで吸収されて発熱し、この第3の記録層13のみ発色させることができる。同様に、 λ_3 よりも長い波長 λ_2 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13においては吸収されずに透過し、第2の記録層12のみで吸収されて発熱し、この第2の記録層12のみを発色させることができる。

また、 λ_2 、 λ_3 よりも長い波長 λ_1 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13および第2の記録層12においては吸収されずに透過し、第1の記録層11のみで吸収されて発熱し、この第1の記録層11のみを発色させることができる。

【0047】

これに対して、図 3 に示すように、吸収ピーク波長が、それぞれ λ_1 、 λ_2 、 λ_3 ($\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$) である第 1 の記録層 21 ~ 第 3 の記録層 23 を、支持基板 2 側から第 3 の記録層 23、第 2 の記録層 22、第 1 の記録層 21 のように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順に積層されている構成の記録媒体 20 を作製した。

【0048】

この記録媒体 20 に対して、波長 λ_1 の赤外線を照射した場合には、第 1 の記録層 21 のみで吸収され発熱し、第 1 の記録層 21 のみ発色させることができる。

しかしながら、波長 λ_2 の赤外線を照射した場合には、図 2 に示したように、シアニン系色素、フタロシアニン系色素の吸収スペクトルは、吸収ピークの短波長側では比較的なだらかであるため、第 2 の記録層 22 に到達する前に、上層の第 1 の記録層 21 で吸収され、第 1 の記録層 21 を発色させてしまう。

同様に、波長 λ_3 の赤外線を照射した場合には、第 3 の記録層 23 に到達する前に、上層の第 1 の記録層 21 および第 2 の記録層 22 で吸収され、これらの記録層を発色させてしまう。

このように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層の上層に吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層を積層すると、所望の記録層のみを発色させることができず、色かぶりが発生する。

【0049】

上述したように、光-熱変換材料として近赤外吸収色素を用いる場合には、色素の吸収スペクトルの形状と、光-熱変換材料を含有する記録層の積層順を考慮し、支持基板側から、吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順次積層することにより、発色色調のかぶりを防止することが可能となる。

【0050】

また、上述したことから、支持基板の最も近傍に形成する記録層を除いては、吸収スペクトルにおいて吸収ピークの長波長側がシャープな、シアニン系色素ま

たはフタロシアニン系色素を用いるのが好ましい。

【0051】

【実施例】

次に、本発明について具体的な実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下に示す例に限定されるものではない。

【0052】

〔実施例 1〕

この例においては、図 1 に示すように、支持基板 1 上に第 1 の記録層 11、断熱層 14、第 2 の記録層 12、断熱層 15、第 3 の記録層 13、および保護層 16 が順次積層された、いわゆる 3 層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製した。

【0053】

支持基板 1 として、厚さ 1 mm の白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第 1 の記録層 11 として、支持基板 1 上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて 5 分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる記録層を膜厚 6 μ m に形成した。

第 1 の記録層 11 の波長 980 nm の光における吸光度は 1.0 であった。

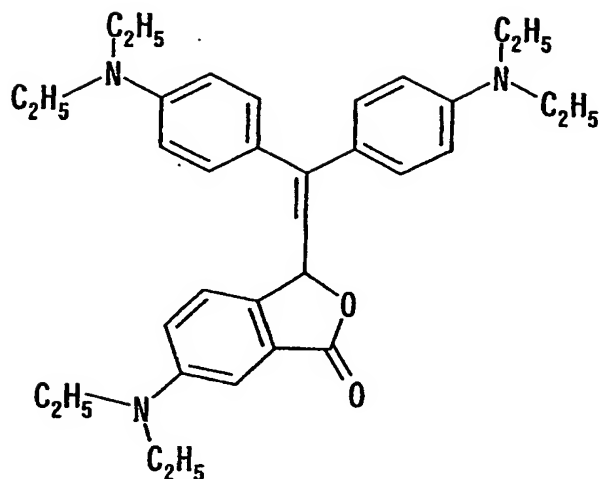
【0054】

(組成物)

ロイコ染料 (山田化学工業製：H-3035 (下記〔化 1〕))：1 重量部

【0055】

【化1】

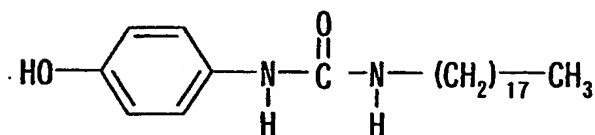


【0056】

顔・減色剤（下記【化2】に示す物質）：4重量部

【0057】

【化2】



【0058】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量（M. W.）115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.30重量部

（H. W. SANDS社製、SDA8956、記録層中での吸収波長ピーク980nm）

テトラヒドロフラン（THF）：140重量部

【0059】

上述のようにして形成した第1の記録層11上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層14を形成した。

【0060】

断熱層 14 上に、第 2 の記録層 12 として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚 6 μm に形成した。

第 2 の記録層 12 の波長 860 nm の光における吸光度は 1.0 であった。

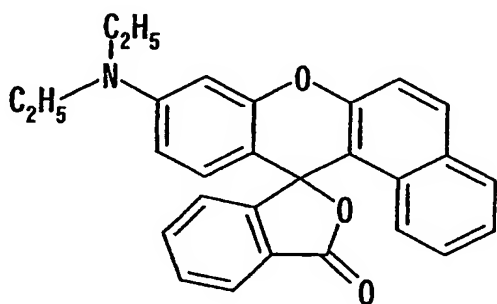
【0061】

(組成物)

ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Red DCF (下記〔化3〕)): 2 重量部

【0062】

【化3】

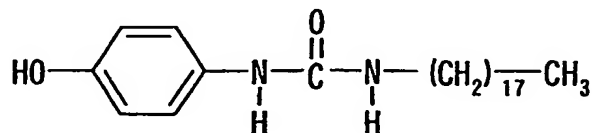


【0063】

顕・減色剤 (下記〔化4〕に示す物質): 4 重量部

【0064】

【化4】



【0065】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10 重量部

(塩化ビニル 90%、酢酸ビニル 10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.12 重量部

(林原生物化学研究所製、NK-5706、記録層中での吸収波長ピーク 860

nm)

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

【0066】

上述のようにして形成した第2の記録層12上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20 μ mの断熱層15を形成した。

【0067】

上記断熱層15上に、第3の記録層13として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色させることのできる層を膜厚6 μ mに形成した。

第3の記録層13の波長795 nmの光における吸光度は1.0であった。

【0068】

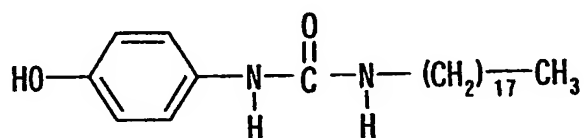
(組成物)

ロイコ染料 (フルオラン化合物: $\lambda_{max} = 490$ nm) : 2 重量部

顕・減色剤 (下記〔化5〕に示す物質) : 4 重量部

【0069】

【化5】



【0070】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10 重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.08 重量部

(日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク795 nm)

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

【0071】

上記第3の記録層13上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 μ mの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体10を作製した。

【0072】

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体10を、120℃に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1～第3の記録層11～13を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0073】

〔実施例2〕

上記実施例1において作製した可逆性多色記録媒体10を、180℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

【0074】

〔比較例1〕

この例においては、実施例1の可逆性多色記録媒体10とは、近赤外線吸収色素を含有する記録層の積層順を変えて、記録媒体を作製した。

図3に本比較例における可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

支持基板2として、厚さ1mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。

次に支持基板2上に、第3の記録層23として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる記録層を膜厚6 μ mに形成した。

第3の記録層23の波長795nmの光における吸光度は1.0であった。

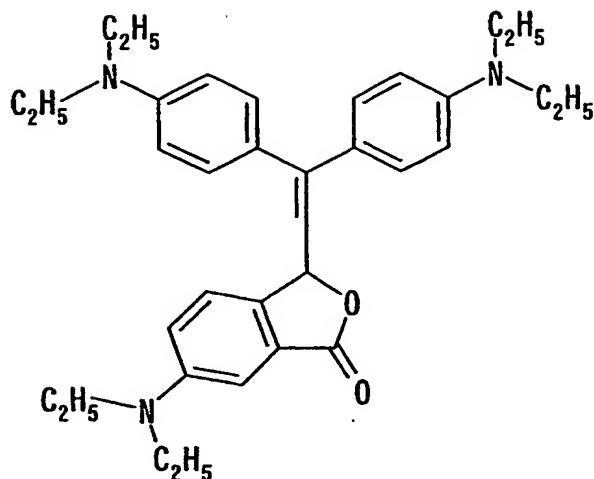
【0075】

(組成物)

ロイコ染料(山田化学工業製：H-3035(下記〔化6〕))：1重量部

【0076】

【化6】

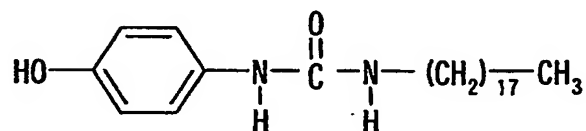


【0077】

顕・減色剤（下記〔化7〕に示す物質）：4重量部

【0078】

【化7】



【0079】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量（M. W.）115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.08重量部

（日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク795nm）

テトラヒドロフラン（THF）：140重量部

【0080】

上述のようにして形成した第3の記録層23上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層24を形成した。

【0081】

上記断熱層24上に、第2の記録層22として下記組成物をワイヤーバーで塗

布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6 μ mに形成した。

第2の記録層22の、波長860nmの光における吸光度は1.0であった。

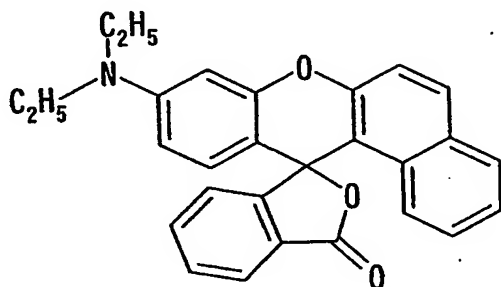
【0082】

(組成物)

ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Red DCF (下記〔化8〕)): 2重量部

【0083】

【化8】

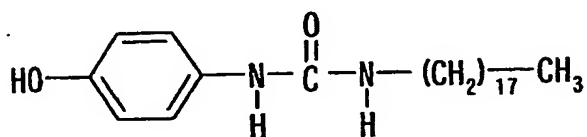


【0084】

顕・減色剤 (下記〔化9〕) に示す物質): 4重量部

【0085】

【化9】



【0086】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.12重量部

(林原生物化学研究所製、NK-5706、記録層中での吸収波長ピーク860nm)

テトラヒドロフラン (THF): 140重量部

【0087】

上述のようにして形成した第2の記録層22上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20 μm の断熱層25を形成した。

【0088】

断熱層25上に、第1の記録層21として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色させることのできる層を膜厚6 μm に形成した。

第1の記録層21の、波長980 nmの光における吸光度は1.0であった。

【0089】

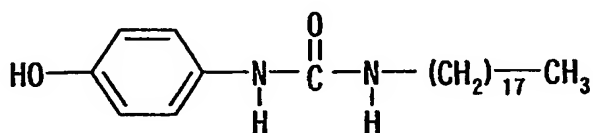
(組成物)

ロイコ染料(フルオラン化合物: $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$): 2重量部

顕・減色剤(下記【化10】に示す物質): 4重量部

【0090】

【化10】



【0091】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.30重量部

(H. W. SANDS社製、SDA8956、記録層中での吸収波長ピーク980 nm)

テトラヒドロフラン(THF): 140重量部

【0092】

第1の記録層21上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 μm の保護層26を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体20を作製した。

【0093】

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、120℃に加熱したセラミ

ックスバーを用いて一様に加熱し、第1の記録層21、第2の記録層22、および第3の記録層23を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0094】

〔比較例2〕

上述した比較例1において作製した可逆性多色記録媒体20を、180℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第1の記録層21、第2の記録層22、および第3の記録層23を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

【0095】

上述のようにして作製した各記録媒体のサンプルについて、下記に示す記録方法1、記録方法2によりベタ画像の記録を行い、色調測定評価および繰り返し記録消去の特性評価を行った。

【0096】

(記録方法1)

上述した実施例1および比較例1において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長795nm出力300mW、波長860nm出力500mW、波長980nm出力550mW、スポット形状20 μ m×200 μ mの半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4000mm/secの速度でスキャンさせながら照射することで線を記録した。これを20 μ m間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

【0097】

(記録方法2)

上述した実施例2、および比較例2において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長795nm出力300mW、波長860nm出力500mW、波長980nm出力550mW、スポット形状50 μ m×200 μ mの半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4000mm/secの速度でスキャンさせながら照射することで線を記録した。これを30 μ m間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

【0098】

(色調測定)

上記(記録方法1)および(記録方法2)により記録されたサンプルについて、積分球を装着した自記分光光度計で反射率を測定し、記録された画像のD光源に対する色度を求めた。

【0099】

(繰り返し特性評価)

可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、上記(記録方法1)によりでベタ画像を記録し、120℃のセラミックバーで消去する試験を、各記録媒体の同じ位置に対して、100回繰り返し行った。記録を行った位置の色調を上記(色調測定)に示す方法で評価した。

【0100】

[評価結果1]

上記実施例1および比較例1において作製した可逆性多色記録媒体について、上記(記録方法1)により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表1に示す。

なお、表1においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

【0101】

【表1】

サンプル	照射するレーザー光の波長			色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例1	○	×	×	85.4	0.74	71.8	イエロー
	×	○	×	58.0	76.3	-26.6	マゼンダ
	×	×	○	70.1	-42.1	-39.1	シアン
	○	○	×	50.2	62.5	32.9	レッド
	×	○	○	29.1	39.8	-66.3	ブルー
	○	×	○	54.1	-55.2	25.6	グリーン
	○	○	○	27.2	2.91	-5.04	ブラック
	×	×	×	97.4	-3.06	-3.02	ホワイト
比較例1	×	×	○	85.3	0.76	72.1	イエロー
	×	○	×	73.2	27.06	40.0	レッド
	○	×		71.3	-5.17	29.8	グレー

【0102】

上記表1に示すように、実施例1の可逆性多色記録媒体においては、三種類の

波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを発色させることができ、明瞭な色調および画像が得られた。また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせで照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を発色させることができ、レッド、グリーン、ブルー、ブラックのような合成色が得られ、明瞭なフルカラー表示を行うことができた。

【0103】

一方、比較例1の可逆性多色記録媒体においては、波長980nmのレーザー光を照射した場合においては、図3に示す第1の記録層21を発色させ、イエローの表示がなされたが、波長860nmのレーザー光を照射した場合においては、図2に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第2の記録層22のみならず、第1の記録層21も発色させてしまい、色調はレッドとなった。

また、波長800nmのレーザー光を照射した場合においては、同様に第3の記録層23のみならず、第1の記録層21および第2の記録層22も発色させてしまい、色調はグレーとなった。

すなわち、比較例1の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図3中の第2および第3の記録層22、23を単独で発色させることができず、色表示が不明瞭になった。

【0104】

〔評価結果2〕

上記実施例2および比較例2の記録媒体について、上記（記録方法2）により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表2に示す。

なお、表2においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

【0105】

【表 2】

サンプル	照射するレーザー光の波長			色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例2	○	×	×	29.2	38.8	-65.9	ブルー
	×	○	×	54.6	-54.2	25.6	グリーン
	×	×	○	50.6	64.5	31.8	レッド
	○	○	×	71.1	-42.1	-38.7	シアン
	×	○	○	85.0	0.74	71.6	イエロー
	○	×	○	57.5	76.0	-25.6	マゼンダ
	○	○	○	95.4	-3.10	-3.00	ホワイト
	×	×	×	25.1	2.77	-4.05	ブラック
比較例2	×	×	○	29.4	40.0	-65.3	ブルー
	×	○	×	50.9	-35.1	-32.9	シアン
	○	×		41.3	-10.2	16.8	グレー

【0106】

上記表 2 に示すように、実施例 2 の可逆性多色記録媒体においては、三種類の波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを消色させることができ、所望の合成色を明瞭に表示でき、また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせで照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を消色させることができ、所望の色表示が行なわれ、全体として明瞭なフルカラー表示を行うことができた。

【0107】

一方、比較例 2 の可逆性多色記録媒体においては、波長 980 nm のレーザー光を照射した場合においては、図 3 に示す第 1 の記録層 21 を消色させ、ブルーの表示がなされたが、波長 860 nm のレーザー光を照射した場合においては、図 2 に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第 2 の記録層 22 のみならず、第 1 の記録層 21 も消色させてしまい、色調はシアンとなった。

また、波長 800 nm のレーザー光を照射した場合においては、同様に第 3 の記録層 23 のみならず、第 1 の記録層 21 および第 2 の記録層 22 も退色化させてしまい色調はグレーとなった。

すなわち、比較例 2 の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図 3 中の第 2 および第 3 の記録層 22、23 を単独で消色させる

ことができず、色表示が不明瞭になった。

【0108】

〔評価結果3〕

上記実施例1の可逆性多色記録媒体について、100回繰り返して記録と消去を行い、その後795nm、波長860nm、波長980nmの三種類の波長のレーザー光を照射して色表示を行い、色度を評価した。評価結果を下記表3に示す。

【0109】

【表3】

サンプル	照射するレーザー光の波長			100回繰り返した後色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例1	○	×	×	81.5	0.72	69.9	イエロー
	×	○	×	56.0	74.4	-26.0	マゼンダ
	×	×	○	70.0	-41.1	-38.9	シアン

【0110】

上記表3に示すように、実施例1の可逆性多色記録媒体は、100回繰り返して記録と消去を行った後においても、所定の波長のレーザー光を照射したときには所望の記録層を発色させることができ、初期と同等の画質で表示を行うことができた。

【0111】

【発明の効果】

本発明の可逆性多色記録媒体によれば、波長選択した赤外線照射することにより、所望の記録層を選択的に発熱せしめ、可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、明瞭な画像表示が得られた。また、繰り返して情報の記録、および消去を行った場合においても、初期と同等の画質が得られた。

【0112】

また、本発明方法によれば、長波長に吸収のある光-熱変換材料を含有した記録層から順に、支持基板上に積層させることにより色かぶりの無い高品質の画像を記録することができた。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

【図 2】

シアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

【図 3】

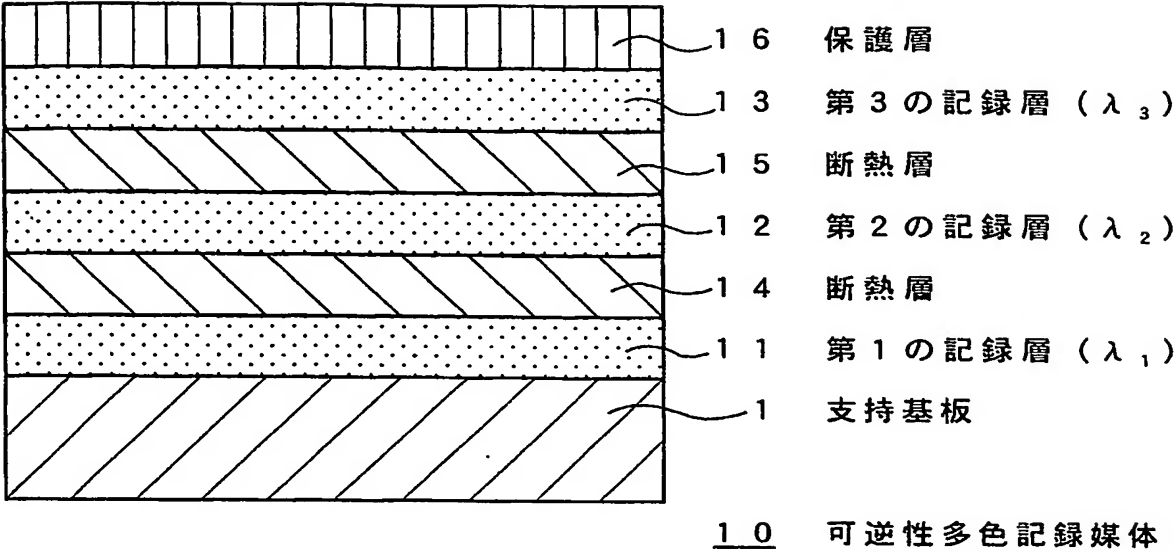
比較例 1 で作製された可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

【符号の説明】

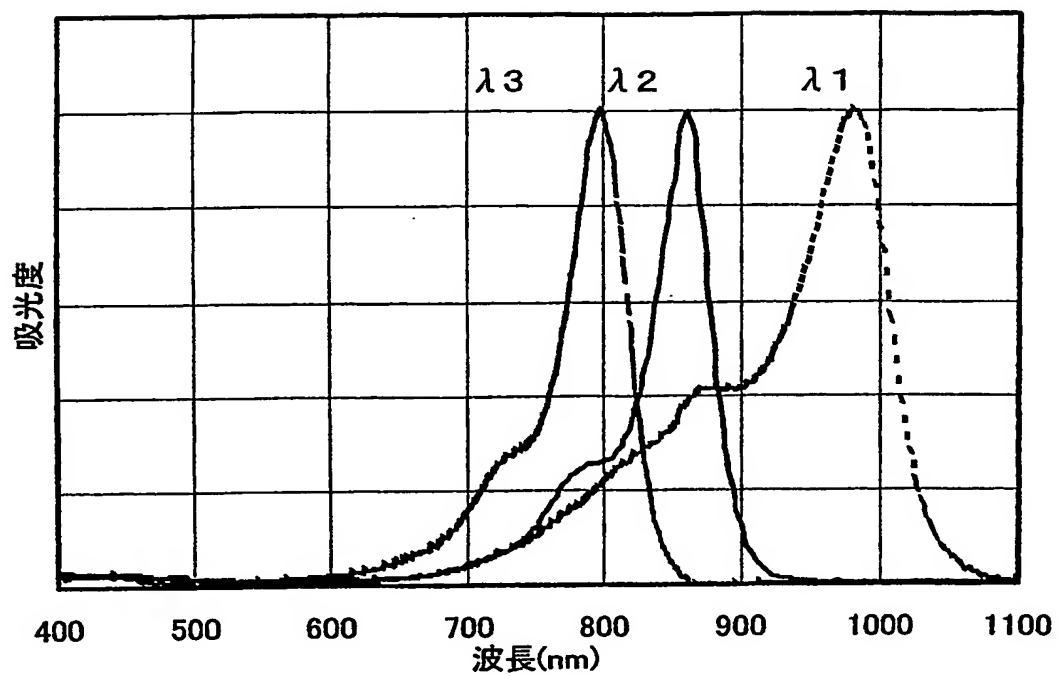
1……支持基板、2……支持基板、10……可逆性多色記録媒体、11……第1の記録層、12……第2の記録層、13……第3の記録層、14, 15……断熱層、16……保護層、20……可逆性多色記録媒体、21……第1の記録層、22……第2の記録層、23……第3の記録層、24, 25……断熱層、26……保護層

【書類名】 図面

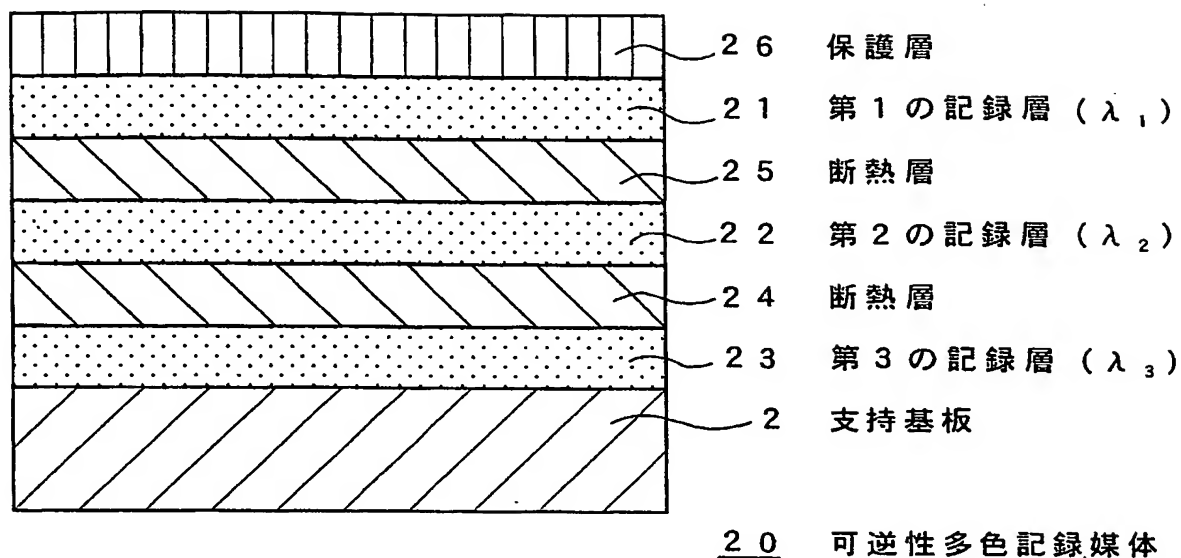
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色かぶりの無い明瞭なコントラストを有し、繰り返して記録と消去を行った場合においても色劣化の無い可逆性多色感熱記録媒体とこれを用いた記録方法を提供する。

【解決手段】 支持基板 1 の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層 11～13 が分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層 11～13 に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板 1 に最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を提供する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 2 1 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社